

10/517705

13 DEC 2004

PCT/JP03/07472

12.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPD PAT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 0 0 8 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 0 0 8 0 7]

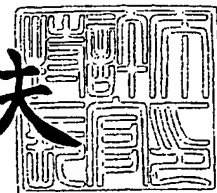
出 願 人 日本ゼオン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 7 1 6 3

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-069

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F220/12

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

 【氏名】 増田 浩文

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

 【氏名】 相村 義昭

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

 【氏名】 梅津 清徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033684

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 押出成形用アクリルゴム組成物及び押出成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) 0.1～20重量%及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位(B) 50～99.9重量%からなるアクリルゴム100重量部に対して架橋剤0.05～20重量部を配合してなる押出成形用アクリルゴム組成物。

【請求項 2】 ブテンジオン酸モノエステル単量体単位(A)がブテンジオン酸モノシクロアルキルエステル単量体単位である請求項1記載の押出成形用アクリルゴム組成物。

【請求項 3】 架橋剤が多価アミン架橋剤である請求項1又は2記載の押出成形用アクリルゴム組成物。

【請求項 4】 請求項1乃至3記載の押出成形用アクリルゴム組成物を押出成形して成る押出成形品。

【請求項 5】 ホース部材である請求項4記載の押出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、押出成形用アクリルゴム組成物及びそれを押出成形して成る押出成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリルゴムは、耐熱性、耐油性などに優れているため、自動車関連の分野等において、シール、ガスケット、ホースなどのゴム部材に広く用いられている。これらのアクリルゴム部品にゴム弾性を付与する目的で、アクリルゴムの重合においてはその分子構造に活性のある架橋点を付与する架橋性モノマーが通常1～5重量%程度共重合される。

【0003】

架橋性モノマーの選択は、それに組み合わせて成形加工時に配合される架橋剤

とともに、アクリルゴムの架橋反応速度を決定し、また、未架橋物の貯蔵安定性、架橋物の、機械的特性、圧縮永久ひずみ、耐熱性等に影響を与える。一般的には、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテートなどの塩素系モノマーや、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ系モノマーが架橋性モノマーとして使用されている。

これらの架橋性モノマーを用いると、優れた物性を有する架橋物を得ることができるが、例えば塩素系モノマーを使用した場合など、場合によっては架橋物に接する金属を腐食させるなどの問題もあり、これを改良するためにマレイン酸やフマル酸などのブテンジオン酸モノ低級鎖状アルキルエステル等の架橋性モノマーも検討されている（例えば特開昭50-45031号公報、特開平11-92614号公報等）。しかし、これまでのアクリルゴム組成物は、押出成形に用いると、スコッチが起りやすく、そのためダイス内の流延性が低下し、押出成形品の表面肌が粗いという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、成形の初期段階のスコッチ安定性が良く、表面肌が滑らかな押出成形品を与える押出成形用アクリルゴム組成物及びその成形品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、特定のブテンジオン酸モノエステル単量体を架橋性モノマーとして（メタ）アクリル酸エステル単量体（アクリル酸エステル単量体又は／及びメタクリル酸エステル単量体の意。）と共重合して得られる新規なアクリルゴムと架橋剤とを配合したアクリルゴム組成物を押出成形すると、成形開始から架橋反応前までの成形初期段階にスコッチが起りにくく、成形品は表面肌が滑らかな上に、耐熱性や圧縮永久ひずみ特性に優れることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0006】

かくして、本発明によれば、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単

量体単位 (A) 0.1~20 重量% 及び (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) 50~99.9 重量% からなるアクリルゴム 100 重量部に対して架橋剤 0.05~20 重量部を配合してなる押出成形用アクリルゴム組成物が提供される。

該アクリルゴム組成物は、ブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) が、ブテンジオン酸モノシクロアルキルエステル単量体単位であるものが好ましく、架橋剤が、多価アミン架橋剤であるものが好ましい。

また、本発明によれば、上記押出成形用アクリルゴム組成物を押出成形して成る押出成形品が提供される。

該押出成形品は、ホース部材であるものが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明組成物で使用するアクリルゴムは、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) [以降、単量体単位 (A) と略記することがある。] 0.1~20 重量% 及び (メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) [以降、単量体単位 (B) と略記することがある。] 50~99.9 重量% からなる。すなわち、本発明で使用するアクリルゴムは、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体、(メタ) アクリル酸エステル単量体及び必要に応じて用いるこれらと共重合可能な単量体とを共重合して得られるゴムである。

【0008】

単量体単位 (A) は、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体 (a) [以降、単量体 (a) と略記することがある。] の重合により形成される構造単位である。

単量体 (a) は、例えば、ブテンジオン酸、すなわちフマル酸又はマレイン酸が含有する一つのカルボキシル基と次に記す脂環構造を有するアルコールとの反応で得られるモノエステル構造を有する化合物であり、その合成方法の如何を問わない。

該脂環構造は、炭素数が 3~20、好ましくは 4~10 で構成され、飽和環でも不飽和環でもよく、単環でも多環でもよい。具体的には、モノシクロアルカン構

造、モノシクロアルケン構造、ノルボルナン環構造、ノルボルネン環構造などが挙げられ、これらの混合物でもよい。脂環構造を有するアルコールとしては、シクロアルキルアルコール、シクロアルケニルアルコール及び主鎖の一部や側鎖に上記脂環構造を有するアルコールのいずれでもよいが、本発明においては、シクロアルキルアルコールやシクロアルケニルアルコールが好ましい。

【0009】

単量体 (a) の具体例としては、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘプチル、フマル酸モノシクロオクチル、フマル酸モノメチルシクロヘキシル、フマル酸モノ-3, 5-ジメチルシクロヘキシル、フマル酸ジシクロペンチル、フマル酸イソボニルなどのフマル酸モノシクロアルキルエステル単量体；フマル酸モノシクロペンテニル、フマル酸モノシクロヘキセニル、フマル酸モノシクロヘプテニル、フマル酸モノシクロオクテニル、フマル酸モノジシクロペンタジエニルなどのフマル酸モノシクロアルケニルエステル単量体；マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘプチル、マレイン酸モノシクロオクチル、マレイン酸モノメチルシクロヘキシル、マレイン酸モノ-3, 5-ジメチルシクロヘキシル、マレイン酸モノジシクロペンチル、マレイン酸モノイソボニルなどのマレイン酸モノシクロアルキルエステル単量体；マレイン酸モノシクロペンテニル、マレイン酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロヘプテニル、マレイン酸モノシクロオクテニル、マレイン酸ジシクロペンタジエニルなどのマレイン酸モノシクロアルケニルエステル単量体；フマル酸又はマレイン酸の、4-シクロヘキシルブチル-1-オールのモノエステル、フマル酸又はマレイン酸の、2-シクロヘキシルブチル-1-オールのモノエステルなどの、主鎖の一部や側鎖に脂環構造を有するアルコールとブテンジオン酸とのモノエステル単量体；などが挙げられる。これらの中でも、フマル酸モノシクロヘキシルやマレイン酸モノシクロヘキシルが好ましい。

【0010】

本発明で使用するアクリルゴム中の、単量体単位 (A) の含有量は、0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%であ

る。単量体単位 (A) の量が少なすぎると架橋物の架橋密度が十分でなく良好な機械的特性が得られず、また、押出成形品の表面肌が滑らかさに欠け、逆に多すぎると架橋物の伸びが低下したり圧縮応力歪みが増大する場合がある。

【0011】

本発明で使用するアクリルゴムのカルボキシル基含有量は、ゴム 100 グラム当たり、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ 当量、より好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ 当量、特に好ましくは $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量である。アクリルゴム中のカルボキシル基含有量が少なすぎると架橋が十分に進行せず、架橋物の形状維持ができない場合があり、逆に多すぎると架橋物が硬くなって脆くなる場合がある。

【0012】

(メタ) アクリル酸エステル単量体単位 (B) は、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) [以降、単量体 (b) と略記することがある。] の重合により形成される構造単位である。単量体 (b) としては、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体、(メタ) アクリル酸アルコキシアリルエステル単量体及び (メタ) アクリル酸ヒドロキシアリルエステル単量体などが挙げられ、中でも、(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体及び (メタ) アクリル酸アルコキシアリルエステル単量体が好ましい。

【0013】

(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキルアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 n-ペンチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 n-ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも特に (メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-ブチルが好ましい。

【0014】

(メタ) アクリル酸アルコキシアリルエステル単量体としては、炭素数 2 ~

8のアルコキシアリールアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。

【0015】

本発明で使用するアクリルゴム中の、単量体単位(B)の含有量は、50~99.9重量%、好ましくは60~95重量%、より好ましくは80~92重量%である。アクリルゴム中の単量体単位(B)の含有量が少なすぎると、架橋物の耐熱性及び耐油性が低下する場合がある。

【0016】

本発明で使用するアクリルゴムは、さらに、単量体単位(B)が、(メタ)アクリル酸アリールエステル単量体単位30~100重量%及び(メタ)アクリル酸アルコキシアリールエステル単量体単位0~70重量%からなるものであるのが好ましい。

【0017】

本発明で使用するアクリルゴムは、上記単量体(a)及び単量体(b)とを共重合したもの以外に、これらと共重合可能な単量体をも共重合したものでもよい。共重合可能な単量体の具体例としては、単量体(a)以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和二トリル単量体、アクリルアミド系単量体、多官能性アクリル系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。これらの中でも、単量体(a)以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましい。

【0018】

単量体(a)以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、マ

レイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ-*n*-ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ-*n*-ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びシトラコン酸などのカルボン酸単量体；などが挙げられる。これらの中でもブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル単量体が好ましい。カルボキシル基は無水カルボン酸基であってもよく、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの無水カルボン酸単量体も用いることができる。

【0019】

共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、クロロプレン、ピペリレンなどが挙げられる。非共役ジエン単量体としては、1, 4-ペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、ノルボルナジエンなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。 α , β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが例示される。アクリルアミド系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。多官能性アクリル系単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。その他のオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0020】

アクリルゴム中の上記の共重合可能な単量体単位の量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよく、好ましくは0~49.9重量%、より好ましくは0~20重量%である。

【0021】

本発明で使用するアクリルゴムは、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエス

テル単量体 (a)、(メタ) アクリル酸エステル単量体 (b) 及び必要に応じて用いられるこれらと共重合可能な上記単量体を含んでなる単量体混合物をラジカル重合することにより得ることができる。重合反応の形態としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法及び溶液重合法のいずれも用いることができるが、重合反応の制御の容易性等から、従来公知のアクリルゴムの製造法として一般的に用いられている常圧下での乳化重合法によるのが好ましい。

【0022】

乳化重合法による重合の場合には、重合開始剤、重合停止剤、乳化剤等は一般的に用いられる従来公知のものを使用できる。

【0023】

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物；過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；などを挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせで使用することができる。重合開始剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.01～1.0重量部であることが好ましい。

【0024】

また、過酸化物開始剤は還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用することができる。還元剤としては、特に限定されないが、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅等の還元状態にある金属イオンを含有する化合物；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、メタンスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸化合物；ジメチルアニリン等のアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化物1重量部に対して0.03～10重量部であることが好ましい。

【0025】

重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどが挙げられる。重合停止剤

の使用量は、特に限定されないが、通常、全単量体100重量部に対して、0.1～2重量部である。

【0026】

乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性乳化剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤； α ， β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α ， β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテル等の共重合性乳化剤などを挙げることができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.1～10重量部である。

【0027】

乳化重合における水の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、80～500重量部、好ましくは100～300重量部である。

【0028】

乳化重合に際して、必要に応じて、分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤等の重合副資材を使用することができる。

【0029】

分子量調整剤としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；テトラエチルチウラムスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド等のスルフィド類； α -メチルスチレン2量体；四塩化炭素等が挙げられる。

【0030】

乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合は通常0～7

0℃、好ましくは5～50℃の温度範囲で行なわれる。

【0031】

本発明で使用するアクリルゴムのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100℃) は、好ましくは10～80、より好ましくは20～70、特に好ましくは30～70である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や架橋物の機械的強度が劣る場合があり、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。

【0032】

本発明の押出成形用アクリルゴム組成物は、上記アクリルゴムに架橋剤を配合して成る。本発明の押出成形用アクリルゴム組成物に配合する架橋剤としては、アクリルゴムの架橋剤として一般的に用いられている化合物であればいずれでもよいが、単量体単位 (A) のカルボキシル基等と比較的容易に架橋構造を形成し得るものとしてアミン化合物が好ましく、特に多価アミン化合物が好ましい。

【0033】

架橋剤の配合量は、アクリルゴム100重量部に対し、0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～7重量部、特に好ましくは0.3～5重量部である。アミン架橋剤の配合量が少なすぎると架橋が十分に行われないため架橋物の形状維持が困難になり、多すぎると架橋物が硬くなりすぎ、架橋ゴムとしての弾性などが損なわれる。

【0034】

多価アミン化合物として、具体的には脂肪族多価アミン架橋剤、芳香族多価アミン架橋剤などが挙げられる。

脂肪族多価アミン架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、N, N' -ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザ-ビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7などが挙げられる。芳香族多価アミン架橋剤としては、4, 4' -メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - (m-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン、4, 4' - (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジアニリン、2, 2' -ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロ

バン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミノメチルなどが挙げられる。

【0035】

上記アクリルゴム組成物には、さらに架橋促進剤を配合して上記架橋剤に組み合わせて用いてもよい。架橋促進剤は限定されない。多価アミン架橋剤と組み合わせて用いることができる架橋促進剤としては、25℃での水中の塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 であるものが好ましく、例えばグアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。

グアニジン化合物としては、1, 3-ジフェニルグアニジン、1, 3-ジオルトトリルグアニジンなどが挙げられる。イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩としては、テトラn-ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリn-ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。第三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウムまたはカリウムのリン酸塩、炭酸塩などの無機弱酸塩あるいはステアリン酸塩、ラウリン酸塩などの有機弱酸塩が挙げられる。

【0036】

架橋促進剤の使用量は、アクリルゴム100重量部あたり、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.2～15重量部、特に好ましくは0.3～10重量部である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。

【0037】

また、上記アクリルゴム組成物には、さらにモノアミン化合物を配合して、架橋前のロール加工やバンバリー加工において、組成物を金属に粘着しにくくさせ

て加工性を改善することができる。

このようなモノアミン化合物としては、芳香族モノアミン化合物及び脂肪族モノアミン化合物が挙げられる。これらはそれぞれ、第一級アミン化合物、第二級アミン化合物、第三級アミン化合物のいずれでもよい。これらのモノアミン化合物を、単独で用いることも2種以上組み合わせて用いることもできるが、単独で用いる場合には、モノ一級アミンが好ましく、2種以上を組み合わせて用いる場合には、脂肪族モノ二級アミンと脂肪族モノ三級アミンとを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0038】

アクリルゴム100重量部に対する上記モノアミン化合物の配合量は、合計0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。特に、モノ一級アミンを単独で使用する場合には、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～5重量部であり、脂肪族モノ二級アミンと脂肪族モノ三級アミンを組み合わせて用いる場合には、合計量が好ましくは0.2～10重量部、より好ましくは0.5～7重量部である。

【0039】

上記アクリルゴム組成物には、必要に応じて、補強材、充填剤、老化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を配合してもよい。

【0040】

また、上記アクリルゴム組成物には、必要に応じて、アクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などをさらに配合してもよい。例えば、天然ゴム、アクリルゴム(A)以外のアクリルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのゴム；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどのエラストマー；ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド樹脂などの

樹脂；などを配合することができる。

【0041】

本発明の押出成形用アクリルゴム組成物の調製にあたっては、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法が採用できる。配合手順は特に限定されないが、先ず、熱による反応や分解を起こしにくい成分を十分に混ぜ合わせた後、熱による反応や分解を起こしやすい成分、例えば架橋剤などを、反応や分解を起こさない温度で短時間に混合する手順を採ることが好ましい。

【0042】

本発明の押出成形品は、前述した押出成形用アクリルゴム組成物を押出成形してなるものである。

本発明に適用される押出成形法は、ゴムの加工に一般的に採用されている押出成形法を用いることができる。すなわち、ロール混合などで調製したアクリルゴム組成物の練り生地を、押出機のホッパからフィードしてスクリュウに巻き込ませ、バレルからの加熱によりアクリルゴム組成物を軟化させつつスクリュウの回転でヘッド部に送り、これをヘッド部に設置した所定形状のダイスに通すことにより、目的の断面形状を有する長尺の押出成形品（板、棒、パイプ、ホース、異形品など）を得る成形法である。バレルの長さ（L）と内径（D）との比は、通常、 $10/1 \sim 1/30$ 、好ましくは $20/1 \sim 25/1$ である。バレル温度は、通常、 $50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。ヘッド温度は、通常、 $60 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 110^{\circ}\text{C}$ であり、ダイス温度は、通常、 $70 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

【0043】

バレルの途中に、圧縮ゾーンがあり、ここではヘッド側のシャフト径を太くしてスクリュウ溝を浅くしたり、ヘッド側のスクリュウピッチを小さくして、アクリルゴム組成物にスクリュウとバレルとの相互作用による剪断力を強く効かせる。アクリルゴム組成物は、ここでバレル加熱に加えて自らも発熱しつつ圧縮される。圧縮ゾーンの圧縮比は、通常、 $1.2 \sim 2.0$ 、好ましくは $1.6 \sim 2.0$ である。

【0044】

本発明の押出成形用アクリルゴム組成物は、押出加工時にスコッチが起こりにくく、流動性が低下しないのでダイス内における流延性に優れる。そのため、本発明組成物を押出成形してなる成形品は、表面肌が平滑であり、さらに、耐熱性及び圧縮永久ひずみ特性に優れる。したがって、本発明の押出成形品は、これらの特性を活かして、例えばオイルクーラーホース、燃料油ホース、エアーダクトホース等の自動車用ホース部材；高温の空気と接触する高温乾燥機の排気ホースなど工業用ホース部材などとして広い範囲で好適に使用でき、特に自動車用ホース部材に好適である。

【0045】

【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。これらの例中の〔部〕及び〔％〕は、特に断わりのない限り重量基準である。ただし本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0046】

(1) ムーニー粘度

JIS K6300に従って、100℃で測定した。

【0047】

(2) ムーニースコッチ時間 (t5)

ムーニースコッチ時間 (t5) を、JIS K6300に従って125℃で測定した。ムーニースコッチ時間 t5 の値が大きいほど、スコッチ安定性に優れる。

【0048】

(3) 押出成形試験

アクリルゴム組成物を押出機〔型式D20-10、東洋精機製作所社製、単軸バレル径20mm、圧縮比1.6、バレル温度60℃、ヘッド温度80℃〕を用いて押出成形し、ASTM D2230-77 A法（ガーベダイ押出試験、採点法A）に従って押出成形品の表面肌の平滑性、30° エッジの連続性と鋭さ、エッジ以外の角（コーナー）の鋭さと連続性について、最高4点、最低1点で採

点した。

【0049】

(4) 機械的特性及び耐熱性

アクリルゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形、架橋し、15cm×15cm×2mmの試料を得、さらに後架橋のために170℃のオープン内に4時間放置して作成したシートを所定の形状に打ち抜いた試験片を用いて以下の測定を行った。

まず、常温での機械的特性として、JIS K6251の引張試験に従って引張強度及び破断伸び（伸び）を、又、JIS K6253の硬さ試験に従って硬度をそれぞれ測定した。次いで、JIS K6257に従い、175℃の環境下で168時間の空気加熱老化を行い、再度伸び及び硬度を測定し、常温との対比による伸び変化率（%）及び硬さ変化量（差）を測定した。これらの数値が0に近いほど耐熱性に優れる。

【0050】

(5) 圧縮永久歪み率

アクリルゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形、架橋し、直径29mm、厚さ12.5mmの円柱型試験片を作製し、さらに後架橋のために170℃に4時間放置した。JIS K6262に従い、上記試験片を25%圧縮させたまま、175℃の条件下で70時間置いた後、圧縮を解放して圧縮永久ひずみ率を測定した。

【0051】

実施例1

温度計、攪拌装置、窒素導入管及び減圧装置を備えた重合反応器に、水200部、ラウリル硫酸ナトリウム3部、アクリル酸エチル38部、アクリル酸n-ブチル40部、アクリル酸2-メトキシエチル20部及びマレイン酸モノシクロヘキシル20部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換をくり返して酸素を十分除去した後、クメンハイドロパーオキシド0.005部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002部を加えて常圧、常温下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が95%に達するまで反応を継続した。得られた乳化重

合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム A を得た。

【0052】

上記反応で得られたアクリルゴム A [アクリル酸エチル単位含有量 38%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 40%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位含有量 20%、マレイン酸モノシクロヘキシル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄, 100℃)] 100 部、カーボンブラック (ASTM D1765 による分類: N550) 60 部、ステアリン酸 (カーボンブラックの分散剤、軟化剤) 2 部及び 4, 4'-ビス (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (老化防止剤) 2 部を 50℃ にてバンバリーで混練し、その後、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5 部 (芳香族多価アミン架橋剤) 0.5 部及びジオートリルグアニジン (架橋促進剤) 1 部を加えて、40℃ にてオープンロールで混練してアクリルゴム組成物を調製した。

【0053】

このアクリルゴム組成物を用いて、ムーニスコーチ時間 (t₅)、押出成形試験、機械的特性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量) 及び圧縮永久歪み率を評価した。結果を表 1 に示す。

【0054】

比較例 1

マレイン酸モノシクロヘキシル 2 部をフマル酸モノ n-ブチル 2 部に変更した以外は、実施例 1 のアクリルゴム A の製造と同様の操作を行ってアクリルゴム B を得た。

得られたアクリルゴム B [アクリル酸エチル単位含有量 38%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 40%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位含有量 20%、フマル酸モノ n-ブチル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄, 100℃)] を用いた以外は、実施例 1 と同様にアクリルゴム組成物を調製し、実施例 1 同様に各特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0055】

比較例 2

マレイン酸モノシクロヘキシル2部をマレイン酸モノn-ブチル2部に変更した以外は、実施例1のアクリルゴムAの製造と同様の操作を行ってアクリルゴムCを得た。

得られたアクリルゴムC〔アクリル酸エチル単位含有量38%、アクリル酸n-ブチル単位含有量40%、アクリル酸2-メトキシエチル単位含有量20%、マレイン酸モノn-ブチル単位含有量2%、ムーニー粘度45 (ML₁₊₄, 100℃)〕を用いた以外は、実施例1と同様にアクリルゴム組成物を調製し、実施例1同様に各特性を評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合 (部)	アクリルゴムA	100	—	—
	アクリルゴムB	—	100	—
	アクリルゴムC	—	—	100
	カーボンブラック	60	60	60
	ステアリン酸	2	2	2
	ポリエーテルエステル系可塑剤 *)	10	10	10
	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.5	—	0.5
	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル ジ-orthoトリルグアニジン	— 2	0.5 2	— 2
ムーニースコア時間 t5 (分)		17.8	10.4	10
押出試験	エッジ	4	3	2
	平滑性	4	2	2
	コーナー	4	3	3
機械的特性	引張強度 (MPa)	11.2	10.8	10.6
	伸び (%)	220	200	200
	硬さ (JIS A)	70	71	72
耐熱性	伸び変化率 (%)	-5	-8	-14
	硬さ変化量 (差)	8	8	11
圧縮永久歪み率 (%)		18	18	38

*) ポリエーテルエステル系可塑剤: アデカサイザーRS-735(旭電化工業株式会社製)

【0057】

表1が示すように、本発明の押出成形用アクリルゴム組成物は、ムーニースコーチ時間が17分以上あってスコーチ安定性が良く、押出成形における成形品の形状が安定で表面が平滑であり、得られた押出成形品は機械的特性及び耐熱性は十分良好であり、圧縮永久歪みは小さかった（実施例1）。

一方、脂環構造を持たないブテンジオン酸単量体単位を含有するアクリルゴムの組成物は、ムーニースコーチ時間（t5）が10分以下と短く、押出成形における成形品の形状及び表面平滑性は不良であり、それらの組成物を用いて得られた押出成形品は機械的特性が不十分で、空気加熱老化試験で伸び変化率が大きかった（比較例1、2）。

【0058】

【発明の効果】

本発明の押出成形用アクリルゴム組成物は、加工初期段階からスコーチが起きにくく、ダイス内流延性に優れる。また、それを押出成形した成形品は表面が平滑であり、機械的特性並びにそれらの耐熱老化性に優れ、圧縮永久歪みが小さい。したがって、例えばオイルクーラーホース、燃料油ホース、エヤーダクトホース等の自動車用ホース部材；高温の空気と接触する高温乾燥機の排気ホースなど工業用ホース部材などとして広い範囲で好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工時にスコーチが起こりにくく、ダイス内流延性に優れる押出成形用アクリルゴム組成物及びこれを用いて得られる表面の滑らかな押出成形品を提供すること。

【解決手段】 脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) 0.1～20重量%及び(メタ)アクリル酸エステル単量体単位 (B) 50～99.9重量%からなるアクリルゴム100重量部に対して架橋剤0.05～20重量部を配合してなる押出成形用アクリルゴム組成物、並びにそれを押出成形してなる押出成形品。

【選択図】 なし

特願 2002-200807

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-200807
受付番号	50201007799
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月10日

次頁無

出証特 2003-3057163

特願 2002-200807

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名

日本ゼオン株式会社